PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-171856

(43) Date of publication of application: 15.07.1988

(51)Int.CI.

C22C 38/48

C22C 38/00

C22C 38/54

F01D 5/06

(21)Application number: 62-001630 (71)Applicant: HITACHI LTD

(22) Date of filing:

09.01.1987 (72)Inventor:

SHIGA MASAO

FUKUI HIROSHI

KURIYAMA MITSUO

IIJIMA KATSUKI MAENO YOSHIMI

TAKAHASHI SHINTARO

IIZUKA NOBUYUKI KUROSAWA SOICHI WATANABE YASUO HIRAGA MAKOTO

(54) HEAT-RESISTING STEEL AND GAS TURBINE USING SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide high toughness after heating at high temp. for a long period as well as strength at high temp. and also to provide high thermal efficiency to a gas turbine made of this steel, by specifying respective contents of C, Si, Mn, Cr, Mo, Ni, V, etc., in a heat-resisting

steel and also by specifying the value of Mn/Ni.

CONSTITUTION: The heat-resisting steel has a basic composition consisting of, by weight, 0.05W0.2% C, \leq 0.5% Si, \leq 0.6% Mn, 8W13% Cr, 1.5W3% Mo, 2W3% Ni, 0.05W0.3% V, 0.02W0.2%. in total, of Nb and/or Ta, 0.02W0.1% N, and the balance essentially Fe. Moreover, the value of Mn/Ni is regulated to \leq 0.11. This steel is characterized by \geq 50kg/mm2 105hr creep rupture strength at 450°C and \geq 5kg-m/cm2 25°C V-notched Charpy impact value after heated at 500°C for 103hr. By using this steel for disk for gas turbine, the gas turbine having high thermal efficiency can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公告

許 公 報(B2) ⑫特

平5-63544

@Int. Cl. 5 38/00 C 22 C 38/48 # F 01 D 5/00 識別配号 庁内整理番号 302 Z 7217-4K ❷母公告 平成5年(1993)9月10日

発明の数 2 (全7頁)

| 会 発明 | ❷発明の名称 | | 耐熱 | 鋼 | | | | |
|-------------|--------|---|------|-------------|-----|------|-----|--|
| ٠ | | • | | | ②特 | 頭 | 昭62 | 2-1630 國公 朋 昭63-171856 |
| • | | | | | 魯出 | 頭 | 昭62 | 2(1987) 1 月 9 日 |
| 個発 | 明 | 者 | 志 | 賀 | • | Œ | 男 | 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 充所内 |
| 個発 | 明 | 者 | 福 | 井 | | | 寬 | 茂城県日立市久慧町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内 |
| 個発 | 明 | 者 | 栗 | 山. | | 光 | 男 | 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内 |
| 個発 | 明 | 君 | 飯 | 島 | | 活 | 2 | 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内 |
| @発 | 明 | 者 | 前 | 野 | | 良 | 美 | 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 充所内 |
| ⑦発 | 明 | 者 | ğ | 概 | 馍 | 太, | 郎 | 茨城県日立市久墓町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内 |
| @発 | 明 | 者 | 飯 | 塚 | •, | 信 | 之 | 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日 立工場内 |
| 四発 | 明 | 者 | - T | 沢 | | 亲 | _ | 茨城県日立市宰町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日 立工場内 |
| 個発 | 明 | 者 | 涟 | 辺 | | EFE: | 雄 | 茨城県勝田市堀口832番地の 2 株式会社日立製作所勝出 工場内 |
| ②発 | 明 | 者 | 苹 | 賀 | | | 良 | 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 株式会社日立製作所内 |
| 勿出 | 颠 | 人 | 株 | 允会 ? | F日立 | 製作 | 所 | 東京都千代田区神田駿河台 4 7 目 6 番地 |
| 910 | 理 | 人 | | | 小川 | | | 外2名 |
| 審 | 査 | e | 影 | भा | | 秀 | | A CONTRACT CONTRACT (T.D. A.) |
| 多参 | 考文 | は | 特的特殊 | | | | | P, A) 特別 昭60-138054 (JP, A) , A) 特別 昭61-41750 (JP, A) |

1

匈特計請求の範囲

重量で、CO.05~0.2%、Si0.5%以下、 Mn0.33%以下、Cr8~13%、Mo1.5~3%、 Ni21%を越え3%以下、V0.05~0.3%、Nb及び N0.02~0.1%を含み、前匙(Mn/Ni)比が0.11 以下及び残部が実質的にFeからなることを特徴 2

とする耐加熱脆化特性に優れた耐熱鋼。

重量で、C0.05~0.2%、Si0.5%以下、 Mr.0.33 % LU F. Cr8 ~ 13 % .. Mol.5 ~ 3 %. Ni21%を越え3%以下、V0.05~0.3%、Nb及び Taの1種又は2種の合計量が0.02~0.2%及び 5 Taの1種又は2種の合計量が0.02~0.2%及び N0.02~0.1%、W1%以下、前記(Mn/Ni)比 が0.11以下及び残部が実質的にFeからなることを

特徴とする耐加熱脆化特性に優れた耐熱鋼。 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な耐熱鋼に関し、特に、ガスター ピン等に好適な加熱脆化の少ない耐熱鋼に関す 5 以下及び残部が実質的にFeからなることを特徴 る。

〔従来の技術〕

現在、ガスターピン用ディスクにはCr-Mo-V網が使用されている。

熱効率の向上が望まれている。熱効率を向上させ るにはガス温度及び圧力を上げるのが最も有効な 手段であるが、ガス温度を1100℃から1300℃に高: め、圧縮比を10から15まで高めることにより相対 比で約3%の効率向上が期待できる。

しかし、これらの高温・高圧比に伴い従来の Cr-Mo-V鋼では強度不足で、より強度の高い 材料が必要である。強度として高温特性を最も大 く左右するクリーブ破断強度が要求される。クリ ープ破断強度がCr-Mo-V鋼より高い構造材料 20 としてオーステナイト鋼、Ni基合金、Co基合金、 マルテンサイト鋼等が一般に知られているが、熱 間加工性、切削性及び振動減衰特性等の点でNi 基合金及びCo基合金は望ましくない。また、オ ーステナイト鋼は400~450℃付近の高温強度がそ²⁵ れ程高くないこと更にガスターピン全体ジステム から望ましくない。一方、マルテンサイト鋼は他 の構成部品とのマツチングが良く、高温強度も十 分である。マルテンサイト網として特開昭58ー 279号公報等知られている。しかし、これらの材 料は400~450℃で必ずしも高いクリーブ破断強度 は得られず、更に高温で長時間加熱後の製性が低 く、ターピンデイスクとして使用できず、ガスタ ーピンの効率向上は得られない。

(発明が解決しようとする問題点)

ガスターピンの高温・高圧化に対して単に強度 を高い材料を用いるだけではガス温度の上昇はで きない。一般に、強度を向上させると製性が低下 する。本発明の目的は高温強度と高温長時間加熱 40 無添加がよい。 後に高い観性を築ね備えた耐熱鋼を提供すること にある。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、重量で、C0.05~0.2%、Si0.5%以

下、Mn0.33%以下、Cr8~13%、Mo1.5~3%、 Ni21%を越え3%以下、V0.05~0.3%、Nb及び Taの1種又は2種の合計量が0.02~0.2%及び N0.02~0.1%を含み、前記 (Mn/Ni) 比が0.11 とする耐加熱脆化特性に優れた耐熱鋼にある。更 に、重量で、C0.07~0.15%、Si0.01~0.1%、 Mn0.1~0.33%, Cr11~12.5%, Ni2.2~3.0%, Mol.8~2.5%、Nb及びTaの1種又は2種の合計 近年、省エネルギーの観点からガスターピンの 10 量が0.04~0.08%、V0.15~0.25%及びN0.04~ 0.08%を含み、前配 (Mn/Ni) 比が0.04~0.10 %、残部が実質的にFeからなり、全焼戻しマル テンサイト組織を有することを特徴とする耐加熱 脆化特性に優れた耐熱鋼にある。

> また、本発明は重量でW1%以下を含むもので 15 ある。

本発明網は次式で計算されるCr当量が10以下 になるように成分調整され、るフエライト相を実 質的に含まないようにすることが必要である。

Cr当量=-40C-2Mn-4Ni-30N

+6Si+Cr+4Mo+11V+5Nb+2.5Ta

(各元素は合金中の含有量(重量%)で計算さ れる)

〔作 用〕

本発明材の成分範囲限定理由について説明す る。Cは高い引張強さと耐力を得るために最低 0.05%必要である。しかし、あまりCを多くする と、高温に長時間さらされた場合に金属組織が不 安定になり、10°hクリーブ破断強度を低下させる 110661号公報、60-138054号公報、特公昭46- 30 ので、0.20%以下にしなければならない。最も 0.07~0.15%が好ましい。より、0.10~0.14%が 好ましい。

> Siは脱酸剤、Mnは脱酸・脱硫剤として鋼の溶 解の際に添加するものであり、少量でも効果があ 35 る。Siはδフエライト生成元素であり、多量の添 加は疲労及び靱性を低下させるるフェライト生成 の原因になるので0.5%以下にしなければならな い。なお、カーボン真空脱酸法及びエレクトロス ラグ溶解法などによればSi添加の必要がなく、Si

特に、脆化の点から0.2%以下が好ましく、Si 無添加でも不純物とし0.01~0.1%含有される。

Mnは加熱による脆化を促進させるので、0.33 %以下にすべきである。特に、Mnは脱硫剤とし

5

て有効なので、加熱脆化を生じないように0.1% 以上含有させるのが好ましい。更に0.1~0.25% が最も好ましい。また脆化防止の点からSi+Mn 母を0.3%以下にするのが好ましい。

添加するとδフエライト組織生成の原因になる。 8%より少ないと耐食性及び高温強度が不十分な ので、Cr8~13%に決定された。特に強度の点か ら11~12.5%が好ましい。

Moは固溶強化及び析出強化作用によつてクリ 10 進させるので、その添加量を1%以下とする。 ープ破断強度を高めると同時に跪化防止効果があ る。1.5%以下ではクリーブ破断強度向上効果が 不十分であり、3.0%以上になるとるフェライト 生成原因になるので1.5~3.0%に限定された。特 に1.8~2.5%が好ましい。更に、MoはNi量が2.1 15 600℃の温度に加熱保持し(第1次焼もどし)、次 %を越える含有量のときMo量が多いほどクリー ブ破断強度を高める効果があり、特にMo2.0%以 上での効果が大きい。

V及びNbは炭化物を析出し高温強度を高める と同時に靱性向上効果がある。V0.1%、Nb0.02 20 %以下ではその効果が不十分であり、V0.3%、 Nb0.2%以上では 8 フエライト生成の原因となる と共にクリーブ破断強度が低下する傾向を示すよ うになる。特にV0.15~0.25%、Nb0.04~0.08% が好ましい。Nbの代りにTaを全く同様に添加で 25 き、複合添加することができる。

Niは2.1%を越える含有によつて高温長時間加 熱後の製性を高め、かつるフェライト生成の防止 効果がある。21%以下ではその効果が十分でな く、3%以上では長時間クリーブ破断強度を低下 30 で605℃で5h加熱後炉冷の二次焼戻しを行つた。 させる。特に2.2~3.0%が好ましい。より好まし くは25%を越える量である。

Niは加熱脆化防止に効果があるが、Mnは逆に 客を与える。従つてこれらの元素の間には密接な 相関関係があることを本発明者らは見い出した。 35 この脆化材はラルソン・ミラーのパラメータより 即ち、Mn/Niの比が0.11以下にすることにより きわめて顕著に加熱脆化が防止されることを見い 出した。特に、0.10以下が好ましく、0.04~0.10

6

が好ましい。

Nはクリープ破断強度の改善及びδフエライト の生成防止に効果があるが0.02%未満ではその効 果が十分でなく、0.1%を越えると靱性を低下さ Crは耐食性と高温強度を高めるが、13%以上 5 せる。特に0.04~0.08%の範囲で優れた特性がら

> WはMoと同様に高温強度を高める効果があり 1%以下含有させることができる。しかし、1% を越える添加はδフエライトを生成し、脆化を促

> 本発明材の熱処理はまず完全なオーステナイト に変態するに十分な温度、最低900℃、最高1150 ℃に均一加熱し、マルテンサイト組織が得られ る。100℃/h以上の速度で急冷し、次いで450~ いで550~650℃の温度に加熱保持し第2次焼もど しを行なう。焼入れに当つてはMs点直上の温度 に止めることが焼割れを防止する上で好ましい。 具体的温度は150℃以上に止めるのが良い。焼入 れは油中焼入れ又は水噴霧焼入れによつて行うの が好ましい。第1次焼戻しはその温度より加熱す

(実施例)

実施例 1

第1表に示す組成(重量%)の試料をそれぞれ 20kg溶解し、1150℃に加熱し鍛造して実験業材と した。この素材に、1150℃で2h加熱後衝風冷却 を行い、冷却温度を150℃で止め、その温度より 580℃で2h加熱後空冷の一次焼戻しを行い、次い

熟処理後の案材からクリーブ破断試験片、引張 試験片及びVノツチシヤルビー衝撃試験片を採取 し実験に供した。衝撃試験は熱処理のままの材料 を500℃、1000時間加熱脆化材について行なつた。 450℃で105時間加熱されたものと同等の条件であ

第

表

| Na. | | | | ¥B | | 成 | (重) | 吐%) | | | |
|-----|-------|-------|-------|------|-------|-----|-------|------|-------|----------|-----|
| | С | Si | Min | Cr | ¹Ni | Мо | ٧ | Nb | N | Man / Ni | Fe |
| 1 | 0, 12 | 0.01 | 0.24 | 11.5 | 2.75 | 2.0 | 0.20 | 0.07 | 0, 05 | 0.08 | 残部 |
| 2. | 0.12 | 0, 25 | 0.71 | 11.5 | 2, 83 | 1,8 | 0.32 | 7. | 0.03 | 0.25 | " |
| 3 - | 0.10 | 0.02 | 0.38 | 11.8 | 2,09 | 2.0 | 0.29 | 0.05 | 0, 07 | 0, 18 | . # |
| 4 | 0.10 | 0.09 | 0.71 | 12.0 | 2.41 | 1,9 | 0.29 | 0.04 | 0.06 | 0.30 | " |
| 5 | 0.08 | 0.15 | 0.82 | 11.9 | 1,62 | 2,5 | 0.27 | 0.06 | 0.07 | 0.51 | " |
| 6 | 0.09 | 0.09 | 0.84 | 11,8 | 2, 10 | 2,3 | 0.35 | 0.05 | 0,07 | 0.40 | " |
| 7 | 0.09 | 0,05 | 0,20 | 11,0 | 1,71 | 1.9 | 0,20 | 0.05 | 0.06 | 0.12 | " |
| 8 | 0.10 | 0.04 | 0, 15 | 10,9 | 2.51 | 2.4 | 0, 19 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | " |

·第 2 袭

| No. | 引張強さ | 0.2%耐力 | 伸び | 絞り | 450℃ 破 | 25℃衡學值(kg-m) | | |
|-----|----------|---------|------|-------|----------------|--------------|------|--|
| 140 | (kg/mm²) | (kg/m²) | (%) | (%) | 断強度 (kg/mi) | 脆化前 | 脆化後 | |
| 1 | 112.8 | 93, 7 | 20,9 | 63.8 | 54.5 | 9.1 | 7.6 | |
| 2 | 115, 1 | 94.0 | 19.8 | 60.0 | 42.0 | 8.3 | 2.7 | |
| 3 | 112.0 | 93.3 | 19.6 | 60, 1 | 55, 1 | 8.1 | 2.9 | |
| 4 | 113, 5 | 94, 3 | 19.5 | 59.9 | 54.1 | 7.8 | 2.3 | |
| 5 | 110.7 | 92, 9 | 19.5 | 59,7 | 55, 2 | 6,9 | 1.7 | |
| 6 | 111.7 | 93, 6 | 19,8 | 60,2 | 54.3 | 6,1 | 1.9 | |
| 7 | 111.5 | 97.7 | 22,6 | 62.3 | - 58.0 | 6,2 | 3, 5 | |
| 8 | 113, 9 | 95, 3 | 24.8 | 61.1 | 58, 1 | 8.5 | 7.0 | |

第1表において、試番1及び8は本発明材であ り、試番2~7は比較材であり、試番2は現用デ イスク材M152鋼相当である。

第2表はこれら試料の機械的性質を示す。本発 ンデスク材として要求される450℃、10⁵hクリー ブ破断強度(>50kg/ml)及び脆化処理後の25°C Vノツチシヤルピー衝撃値 { 4 kg - m(5 kg -四/元)以上〕を十分満足することが確認され た。これに対し、現用ガスタービンに使用されて 40 (Mn/Ni) 比が0.12までは大きな差がないが、 いるM152相当材(試番2)は、450℃、10⁶hクリ ープ破断強度が42kg/ml、脆化処理後の25°C、V ノツチシヤルヒー衝撃値が2.7kg-mで、高温・ 高圧ガスターピンデスク材として要求される機械

的性質を満足できない。次にSi+Mn量が0.4~約 1%及びMn/Ni比が0.12以上の高い鋼(試番3 ~7)の機械的性質を見ると、クリープ破断強度 は高温・高圧ガスターピンデスク材として要求さ 明材(試番1及び8)は、高温・高圧ガスタービ 35 れる値を満足できるが、脆化後のVノツチシャル ビー衝撃値は3.5kg-m以下であり、満足できな

> 第1図は脆化試験後の衝撃値と (Mn/Ni) 比 との関係を示す線図である。図に示す如く、 0.11以下で脆化が急敵に改善され、4kg-m(5 kg-m/cd) 以上となり、更に0.10以下では 6 kg -m(7.5kg-m/cl) 以上の優れた特性が得られ ることが分る。Mnは脱酸剤及び脱硫剤として欠

10

かせないものであり、0.33%以下添加する必要が ある。

第2図は同じくMn風との関係を示す線図であ る。図に示す如く、脆化後の衝撃値はNi量が2.1 %以下ではMn量を減らしても大きな効果が得ら 5 い値が得られることが明らかである。 れず、Ni量21%を越えた含有量とすることによ りMnを減らすことによる効果が顕著である。符 に、Ni量が24%以上で、効果が大きいことが分

整値の改義は得られないが、Mm量を№1及びMm 8に示すように0.33%以下にすればMn量が低い ほどNi量が2.1%を越える含有量で衝撃値の高い ものが得られる。

る。図に示す如く、Mn量が0.33%以下の0.15~ 0.24%では2.1%を越えるNiの含有によつてその* *増加とともに脆化が顕著に改善されることが明ら。 かであり、特に2.2%以上のNi量で顕著に向上し、 24%以上で 6 kg-m(7.5 kg-m/cd) 以上、更 に25%以上のNi量では7kg-m/cd) 以上の高

第4図は450℃×10⁵hクリーブ破断強度とNi量 との関係を示す線図である。図に示す如くNi量 が25%付近までは強度にほとんど影響がないが、 3.0%を越えると50㎞/量を下回り、目標とする 更に、Mn量が0.7%付近ではNi量によらず衝 10 強度が得られない。尚、Mnは少ない方が強度が 高く、0.15~0.25%付近で最も強化され、高い強 度が得られる。

実施例 2

実施例1と同様に第3表に示す化学組成(重量 第3図は同じくNi量との関係を示す線図であ 15 %)の試料を溶解及び鍛造によって製造し、同じ 熱処理を行ない実験に供した。試験結果を第4表 に示す。

> 3 麦

| | Na | | Si | | Cr | | | | ٧ | | | ¥n∕Ni | Fe |
|---|----|------|------|-------|------|------|-----|------|-------|------|------|-------|----|
| | 9 | 0.11 | 0.04 | 0, 15 | 11.5 | 2,50 | 2.0 | 0.49 | 0. 20 | 0.07 | 0.05 | 0.06 | 長部 |
| + | 10 | 0_10 | 0.06 | 0.16 | 11,6 | 2,48 | 1.9 | 1.25 | 0.22 | 0.07 | 0.05 | 0.065 | " |

表 第

| No. | 引張強さ | 0.2%耐力 | 仲ぴ | 絞り | 450°C 股 | 25℃衝擊値(kg-m) | | |
|-----|---------|----------|------|------|----------------|--------------|-----|--|
| | (kg/xd) | (kg/mil) | (%) | (%) | 断強度 (kg/ml) | 脆化前 | 脆化後 | |
| 9 | 113,5 | 95.0 | 22.8 | 61.9 | 59, 2 | 9.8 | 7.2 | |
| 10 | 114.1 | 95, 5 | 19.5 | 57.9 | 58,7 | 3.9 | 2.5 | |

表に示すように、Wを1%以下添加したM9は 16.1 及び8に比較して高温強度が高められるとと もに、脆化後の衝撃値の低下が小さく、高靱性が 得られるが、W量が1%を越えるM10は引張強さ 35 図面の簡単な説明 は若干向上するが、高温強度は逆に低下し、更に 脆化後の衝撃値が著しく低下することが分る。

〔発明の効果〕

本発明に係る耐熱鋼は、高温高圧(ガス温度: 1200°C以上、圧縮比:15クラス) ガスターピン用 40 破断強度とNi量との関係を示す線図である。 ディスクに要求されるクリーブ破断強度及び抑熱

雌化後の衝撃値が遊足するものが得られるが、こ れに限らず加熱脆化域の高温にさらされる他の部 材への適用も可能な耐熱鋼である。

第1図は脱化後の衝撃値と(Mn/Ni)比との 関係を示す線図、第2図は脆化後の衝撃値とMn 量との関係を示す線図、第3図は脆化後の衝撃値 とNi量との関係を示す線図、第4図はクリーブ







